

COMPOSITION AND PROCESS FOR TREATING THE SURFACE OF ALUMINIFEROUS METALS

Patent Number: ☐ WO9525831

Publication date: 1995-09-28

Inventor(s): IINO YASUO (JP); SHIMIZU AKIO (JP); MOTOZAWA MASAHIRO (JP)

Applicant(s): HENKEL CORP (US); IINO YASUO (JP); SHIMIZU AKIO (JP); MOTOZAWA MASAHIRO (JP)

Requested Patent: ☐ JP7310189

Application Number: WO1995US03192 19950321

Priority Number(s): JP19940053779 19940324; JP19940307639 19941212

IPC Classification: C23C22/07; C23C22/36

EC Classification: C23C22/36A

Equivalents: AU2120195, AU684929, BR9507162, CA2186025, ☐ EP0754250 (WO9525831), A4, JP2828409B2

Cited patent(s): US4338140; US4422886; US4470853; US5139586; US5380374; GB2259920; DE3236247

Abstract

An aqueous liquid composition that has a pH from 1 to 4.0 and comprises from 1 to 80 pbw (parts by weight) of phosphate ions, from 1 to 15 pbw stoichiometric equivalent as zirconium atoms from soluble zirconium compounds, from 3 to 100 pbw stoichiometric equivalent as fluorine atoms of soluble fluorides, and from 1 to 100 pbw of oxidant rapidly produces a very corrosion-resistant and highly paint-adherent coating on the surface of aluminiferous metals when contacted with them at 30 DEG C to 50 DEG C for 2 to 30 seconds, followed by a water rinse and drying by heating.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-310189

(43) 公開日 平成7年(1995)11月28日

| (51) Int.Cl. ⁸ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|---------|--------|-----|--------|
| C 2 3 C 22/36 | | | | |
| B 0 5 D 7/14 | 1 0 1 A | | | |

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 9 頁)

| | | | |
|--------------|------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平6-307639 | (71) 出願人 | 000229597 日本パーカライジング株式会社 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 |
| (22) 出願日 | 平成6年(1994)12月12日 | (72) 発明者 | 飯野 恭朗 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願平6-53779 | (72) 発明者 | 清水 秋雄 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平6(1994)3月24日 | (72) 発明者 | 本澤 正博 東京都中央区日本橋1丁目15番1号 日本 パーカライジング株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本 (J P) | (74) 代理人 | 弁理士 石田 敬 (外3名) |

(54) 【発明の名称】 アルミニウム含有金属材料用表面処理組成物および表面処理方法

(57) 【要約】

【目的】 アルミニウム含有金属材料表面に、耐食性、塗膜密着性にすぐれた表面皮膜を短時間内に形成することができ、かつ実用上安定な表面処理組成物および表面処理方法を提供する。

【構成】 下記成分を下記配合割合：

| | |
|---------------|----------|
| りん酸イオン | 1～80重量部 |
| Zr化合物(Zr原子換算) | 1～15重量部 |
| フッ化物(F原子換算) | 3～100重量部 |
| 酸化剤 | 1～100重量部 |

で含む表面処理液組成物を含み、かつpH=2.0～4.0の表面処理液を、Al含有金属材料表面に、30～50℃において2～30秒間接触させ、これに水洗、加熱乾燥を施して表面被膜を形成する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1～80 重量部のりん酸イオンと、ジルコニウム原子に換算して 1～15 重量部のジルコニウム化合物と、フッ素原子に換算して 3～100 重量部のフッ化物と、1～100 重量部の酸化剤とを含むことを特徴とするアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物。

【請求項 2】 前記酸化剤が過酸化水素からなる、請求項 1 に記載の表面処理組成物。

【請求項 3】 請求項 1 に記載の表面処理組成物を含む表面処理液を、30～50℃の温度において、アルミニウム含有金属材料の表面に、2 秒～30 秒間接触させ、その後、前記金属材料の表面処理液付着表面を水洗し、加熱乾燥することを特徴とする、アルミニウム金属材料の表面処理方法。

【請求項 4】 前記表面処理液が 0.01～0.8 g/リットルのりん酸イオンと、ジルコニウム原子に換算して 0.01～0.15 g/リットルのジルコニウム化合物と、フッ素原子に換算して 0.03～1 g/リットルのフッ化物と、0.01～1 g/リットルの酸化剤とを含み、かつ 2～4.0 の pH を有する、請求項 3 に記載の表面処理方法。

【請求項 5】 前記表面処理液と、前記金属材料表面との接触が、前記表面処理液中に、前記金属材料を 2～30 秒間浸漬することにより行われる、請求項 3 に記載の表面処理方法。

【請求項 6】 前記表面処理液と、前記金属材料表面との接触が前記表面処理液を、前記金属材料表面に、少なくとも 1 回スプレーし、前記表面処理液と、前記金属材料表面との接触時間を 2～30 秒内にコントロールすることによって行われる、請求項 3 に記載の表面処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルミニウム含有金属材料、すなわち、アルミニウム材料およびアルミニウム合金材料を塗装する前に、この金属材料表面に優れた耐食性と塗料密着性を付与するための新規なアルミニウム含有金属材料用表面処理組成物および処理方法に関するものである。本発明が特に効果的に適用される分野はアルミニウム D I 缶材の表面処理である。すなわち、本発明の表面処理組成物および表面処理方法により、アルミニウム合金板を絞りしごき加工 (Drawing & Ironing) することにより形成されたアルミニウム D I 缶に塗装・印刷を施す前に、従来方法に比べ極めて短時間内に、この缶の表面に優れた耐食性と塗料密着性を付与することができる。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム含有金属材料用表面処理液は、クロメートタイプの処理液とノンクロメートタイプの処理液とに大別できる。クロメートタイプ処理液の代

2

表的なものとしては、クロム酸クロメート化成処理液とりん酸クロメート化成処理液とがある。このクロム酸クロメート化成処理液は 1950 年頃に実用化され、現在も熱交換器のフィン材などに広く使用されている。このクロム酸クロメート化成処理液は、クロム酸 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) とフッ化水素酸 (HF) とを主成分として含み、さらに必要により化成促進剤が添加されているもので、金属材料表面上に若干の 6 価クロムを含有する化成皮膜を形成する。

10 【0003】また、りん酸クロメート化成処理液は、1945 年の U. S. Patent 2,438,877 の発明によるものであり、この化成処理液はクロム酸 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)、りん酸 (H_2PO_4^-)、およびフッ化水素酸 (HF) を主成分として含むもので、これによって形成される皮膜は、水和したりん酸クロム ($\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を主成分として含有するものである。この化成皮膜には 6 価クロムが含有されていないことから、飲料缶のボディー、および蓋材の塗装下地処理などの用途に現在も広く使用されている。

20 【0004】上記クロメートタイプ表面処理液は、有害な 6 価クロムを含有しているので、環境上の問題から 6 価クロムを含有しない処理液の使用が望まれている。クロムを含有しないノンクロメートタイプ表面処理液の代表的な発明としては、特開昭 52-131937 号に開示の処理液が挙げられる。この処理液は、ジルコニウムまたはチタン、あるいはこれらの混合物と、ホスフェートとおよびフッ化物とを含有し、且つ、pH が約 1.0～4.0 の酸性の水性コーティング溶液である。このノンクロメートタイプ表面処理液を用いて金属材料表面上に処理を施すとこの金属材料表面上にジルコニウムあるいはチタンの酸化物を主成分とする化成皮膜が形成される。

30 【0005】このノンクロメートタイプ処理液は 6 価クロムを含有しないという利点を有し、現在、アルミニウム D I 缶用に広く使用されているが、工業的に十分な性能 (耐食性) を得るには、15 秒間以上の処理時間が必要である。しかしながら、近年、アルミニウム D I 缶の生産量の増大に伴い、その生産スピードの大幅な向上が求められている。また、省スペースとの見地から表面処理設備のコンパクト化が望まれている。このため、アルミニウム含有金属材料の表面処理においては、その表面処理時間の短縮化が大きな課題となっているのである。

40 【0006】現在、アルミニウム D I 缶の表面処理には、上記のりん酸クロメートとジルコニウム系のノンクロメートが主に使用されている。一般にアルミニウム D I 缶の製造において、この D I 缶体のボトム外面は塗装されずに高温殺菌されるが、この際に耐食性が乏しいと、アルミニウムが酸化して外観が黒く変色する。この現象は一般に黒変と言われている。このため表面処理により形成される皮膜自身 (未塗装) に高い耐食性を示す

ことが要求されている。

【0007】前記表面処理時間の短縮化を目的とした発明としては、特開平 1-246370 号に開示の処理方法が知られている。この方法は、アルミニウム含有金属材料にアルカリ脱脂剤による表面洗浄を施し、次に、この洗浄表面に、ジルコニウムイオン 0.01~0.5g/リットル、りん酸イオン 0.01~0.5g/リットルおよび有効 F イオン 0.001~0.05g/リットルあるいは更にバナジウムイオン 0.01~1g/リットルを含有し、かつ 1.5~4.0 の pH を有する酸性溶液による表面処理を施すものである。しかしながら、この方法では、工業的に十分な耐黒変性を得るには至っていない。

【0008】また、ノンクロメート処理方法として、特公昭 57-39314 号に開示の処理方法がある。この方法は、チタン塩またはジルコニウム塩の 1 種または 2 種と、過酸化水素と、りん酸または縮合りん酸の 1 種または 2 種とを含む酸性溶液により、アルミニウム含有金属材料表面を処理するものである。しかし、この処理液には、不安定であるという問題点があり、また表面皮膜形成反応性も不満足なものであった。また、上記公報には、処理温度、処理時間および処理操作について具体的な記載がなく、また、上記公報に記載の方法では、工業的に安定な耐黒変性を得ることが困難であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来技術の有する上記問題点を解決するためのものであり、具体的にはアルミニウム含有金属材料の表面に、優れた耐食性と塗膜密着性を短時間で付与することが可能で、かつ安定な、アルミニウム含有金属材料用表面処理組成物およびそれをを用いる表面処理方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の発明者らは、従来技術の抱える前記問題点を解決するための手段につい*

| | |
|-----------------------|-----------|
| りん酸イオン | 1~80 重量部 |
| ジルコニウム化合物（ジルコニウム原子換算） | 1~15 重量部 |
| フッ化物（フッ素原子換算） | 3~100 重量部 |
| 酸化剤 | 1~100 重量部 |

で含む配合物の水性液であって、その pH は、一般に 1.0~4.0 の範囲内にある。

【0015】本発明方法において、前記表面処理組成物※

| | |
|---------------------------|-----------------|
| りん酸イオン | 0.01~0.8g/リットル |
| ジルコニウム化合物 （ジルコニウム原子換算） | 0.01~0.15g/リットル |
| フッ化物（フッ素原子換算） | 0.03~1g/リットル |
| 酸化剤 | 0.01~1g/リットル |

また、このときの表面処理液の pH は、2.0~4.0 の範囲内に調整されることが好ましい。

【0016】本発明の表面処理組成物にりん酸イオンを

*て鋭意検討した。その結果、特定割合で配合されたりん酸イオンと、ジルコニウム化合物と、フッ化物と、酸化剤との配合物を含有する表面処理組成物を含む表面処理液を 30~50℃の温度においてアルミニウム含有金属材料表面に、特定時間だけ接触させ、その後、この金属材料の表面処理液付着表面を水洗して加熱乾燥する表面処理方法を採用することによって、優れた耐食性および塗料密着性を有する皮膜を、短時間内にアルミニウム含有金属材料表面に形成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】本発明のアルミニウム含有金属材料用表面処理液は、1~80 重量部のりん酸イオンと、ジルコニウム原子に換算して 1~15 重量部のジルコニウム化合物と、フッ素原子に換算して 3~100 重量部のフッ化物と、1~100 重量部の酸化剤とを含むことを特徴とするものである。

【0012】また、本発明のアルミニウム金属材料の表面処理方法は、前記の表面処理組成物を含む表面処理液を、30~50℃の温度において、アルミニウム含有金属材料の表面に、2 秒~30 秒間接触させ、その後、前記金属材料の表面処理液付着表面を水洗し、加熱乾燥することを特徴とするものである。

【0013】

【作用】本発明の表面処理組成物は、りん酸イオンと、ジルコニウム化合物と、フッ化物と、酸化剤との配合物を必須成分として含む水性酸性処理液である。特に、本発明の表面処理組成物および表面処理方法に用いられる表面処理液においては、フッ化物と、酸化剤とが併用されていることが重要であって、それによって、表面処理液を安定化し、かつ得られる表面皮膜の耐食性（耐黒変性）および塗膜密着性をともに著しく向上させるという驚くべき効果が得られたのである。

【0014】本発明の表面処理組成物は、下記成分を下記の重量割合：

※を含む表面処理液（水溶液）が調製される。この表面処理液の各成分の濃度は下記のように調整されることが好ましい。

| | |
|---------------------------|-----------------|
| りん酸イオン | 0.01~0.8g/リットル |
| ジルコニウム化合物 （ジルコニウム原子換算） | 0.01~0.15g/リットル |
| フッ化物（フッ素原子換算） | 0.03~1g/リットル |
| 酸化剤 | 0.01~1g/リットル |

含有させるには、りん酸（ H_3PO_4 ）、又はその塩などを使用することができる。本発明の表面処理組成物の前記成分配合割合において、りん酸イオンの含有量は 1

～80重量部の範囲内にあり、好ましくは3～20重量部である。前記成分配合割合におけるりん酸イオン配合量が1重量部未満では、それから得られる表面処理液の反応性が乏しくなり、皮膜が十分に形成されない。またそれが80重量部を超えても、良好な皮膜は形成されるが、その効果は飽和し、処理液のコストのみが高くなり、経済的に無駄である。

【0017】本発明の表面処理組成物にジルコニウム化合物を含有させるには、ジルコニウムの酸化物、水酸化物、硝酸塩およびフッ化物等を使用することができ、その種類に特に限定はない。本発明の表面処理組成物の前記成分配合割合において、ジルコニウム化合物の含有量は、ジルコニウム原子に換算して1～15重量部の範囲内にあり、好ましくは4～8重量部である。ジルコニウムの含有量が1重量部未満では、それから得られる表面処理液により皮膜が十分に形成されない。またそれを15重量部を超えて多量に用いても、良好な皮膜形成効果が飽和し、コストのみが高くなり、経済的に無駄である。

【0018】本発明の表面処理組成物中に、フッ化物を含有させるには、フッ化水素酸(HF)、フルオロジルコニウム酸(H₂ZrF₆)、フルオロチタン酸(H₂TiF₆)、ケイフッ酸およびホウフッ酸などの酸並びにこれらの酸の塩を使用することができ、その種類に限定はない。本発明の表面処理組成物の前記成分配合割合において、フッ化物の含有量は、フッ素原子に換算して3～100重量部の範囲内にあり、好ましくは3～60重量部である。フッ素含有量が3重量部未満では、それから得られる表面処理液の反応性が乏しくなり、皮膜が十分に形成されない。また、それを100重量部を超えて多量に用いると、金属材料のエッチング量が増加し、外観が悪くなるので好ましくない。但し、本発明方法に用いられる表面処理液におけるフッ化物の最適含有量は、被処理金属材料より溶出するアルミニウムの濃度に依存し、変動する。これは処理液中のフッ化物が、この処理液中に溶出したアルミニウムを、フッ化アルミニウムとして処理液中に安定に存在させるために必要であるからである。例えば、表面処理液中のアルミニウム濃度が0.1g/リットルの場合、必要なフッ素濃度は約0.2g/リットルである。

【0019】本発明の表面処理組成物に含まれる酸化剤としては、過酸化水素、並びに亜硝酸、タングステン酸、モリブデン酸、およびペルオクソ酸(例えばペルオクソりん酸)などの酸、並びにこれらの塩等を用いることができ、その種類に特に限定はない。しかし、この組成物を含む表面処理液の使用後の廃水処理性を考慮すると、酸化剤として過酸化水素を用いることが最も好ましい。本発明の表面処理組成物および処理方法において、酸化剤は金属材料表面上におけるジルコニウム皮膜の生成反応速度を促進させる働きを有している。本発明の表

面処理組成物の前記成分配合割合において、酸化剤の含有量は1～100重量部の範囲内にあり、好ましくは20～50重量部である。酸化剤含有量が1重量部未満では、それを含む表面処理液による表面処理において、上記反応促進の効果が認められない。また、それを100重量部を超えて多量に用いても問題ないが、その効果が飽和し、コストのみが高くなり経済的に無駄である。

【0020】本発明の表面処理組成物のpHは一般に1.0～4.0である。また本発明方法において用いられる表面処理液のpHは2.0～4.0であることが好ましい。このpH値が2.0未満では金属材料表面に対するエッチング効果が過大になり、化成皮膜を形成することが困難となることもあり、またそれが4.0を超えると、耐食性に優れた皮膜の形成が困難になることがある。本発明方法に用いられる表面処理液のさらに好ましいpHは2.3～3.0である。本発明方法において、表面処理液のpH値は、りん酸、硝酸、塩酸、およびフッ化水素酸などの酸、並びに水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、および水酸化アンモニウムなどのアルカリを使用することにより調整することができる。

【0021】なお、本発明方法において金属材料が、アルミニウムと、銅、マンガンなどとの合金からなる場合、表面処理液中に溶出したアルミニウム合金成分の銅やマンガン等の金属イオンにより、処理液の安定性が著しく低下することがあり、この場合には、これらの合金成分金属をキレートするために、グルコン酸、および蔞酸などの有機酸を表面処理液中に添加してもよい。

【0022】次に、本発明の表面処理方法について説明する。本発明の表面処理液は、本発明方法において用いられる。このとき、表面処理液が濃厚液である場合には、水により所望濃度に希釈され、本発明方法に供される。

表面処理工程：

(1) 表面清浄：脱脂(酸系、アルカリ系、溶剤系のいずれでもよい)

(2) 水洗

(3) 表面処理(本発明処理液の適用)

処理温度：30～50℃

処理方法：浸漬あるいはスプレー

処理時間：2～30秒

(4) 水洗

(5) 脱イオン水洗

(6) 乾燥

【0023】本発明の表面処理方法において、表面処理液と、金属材料との接触は30～50℃の温度において行われる。この接触温度が35℃未満では処理液と金属表面との間の反応が不十分であり良好な皮膜が形成されない。また、それが50℃を超えると処理液中のジルコニウム化合物が不安定となり、その一部が沈殿するようになるので好ましくない。

【0024】本発明方法において、表面処理液中に金属材料が浸漬されてもよく、このときの浸漬処理時間は、2～30秒である。浸漬時間が2秒未満では処理液と、金属材料表面とが十分に反応せず、耐食性の優れた皮膜は形成されない。またそれが30秒を超えても得られる化成皮膜の性能の向上は認められなくなる。従って、浸漬処理時間は2～30秒の範囲内にあることが適当である。特に好ましい浸漬時間は5～15秒の範囲である。

【0025】本発明方法において、処理液を金属材料表面にスプレーし、両者を接触させてもよい。スプレー処理の場合には、処理液が連続してスプレーされている状態であると、金属材料表面の界面近傍におけるpH上昇が起こりにくくなり、皮膜は十分に形成しなくなることがあり、このため、間欠的にスプレーすることが好ましい。この間欠のスプレーは1～5秒の間隔をおいて2回以上行われることが好ましい。この場合も、表面処理液と、金属材料表面との接触時間（スプレー操作時間と、スプレー中止（間隔）時間との合計値）は2～30秒の範囲内にあることが適当である。この接触時間が2秒未満では十分に反応せず、耐食性の優れた皮膜は形成されなく、またそれが30秒を超えても性能向上効果は飽和してしまう。特に好ましくは、2～3秒の間隔で2回以上のスプレーが行われ、合計接触時間は5～10秒であることが好ましい。

【0026】本発明方法により、アルミニウム含有金属材料表面上に形成される表面皮膜の付着量は、ジルコニウムに換算して7～18mg/m²であることが好ましい。表面皮膜量（ジルコニウムに換算）が7mg/m²未満では、得られる表面皮膜の耐食性が不十分になることがあり、またそれが18mg/m²をこえると、得られる表面皮膜の塗料密着性が不十分になることがある。

【0027】本発明方法により表面処理されるアルミニウム含有金属材料は、アルミニウムからなる材料およびアルミニウム合金よりなる金属を包含し、アルミニウム合金は、例えば、Al-Mn、Al-MgおよびAl-Siなどの合金を包含する。本発明方法に用いられるアルミニウム含有金属材料には、その形状、寸法などに制限はなく、例えば、板材、および各種成形品などを包含*

表面処理液1の組成

75%りん酸（H₃PO₄）

20%フルオロジルコニウム酸（H₂ZrF₆）

20%フッ化水素酸（HF）

30%過酸化水素（H₂O₂）

pH：3.0（アンモニア水で調整）

評価結果を表1に示す。

【0033】実施例2

洗浄したアルミニウムD1缶を下記組成を有し、50℃に加熱された表面処理液2中に15秒浸漬処理した。次※

表面処理液2の組成

*する。

【0028】

【実施例】本発明の表面処理組成物および表面処理方法を、下記実施例によりさらに説明する。

（1.）供試材

アルミニウム板をD1加工して作製したアルミニウムD1缶を、酸性脱脂剤（登録商標：バルクリーン500、日本バーカライジング株式会社製）の加熱水溶液を用いて洗浄にした後、表面処理に供した。

10 【0029】（2.）評価方法

（a）耐食性

アルミニウムD1缶の耐食性は、耐沸水黒変性により評価した。耐沸水黒変性は、表面処理されたアルミニウムD1缶を、沸騰した水道水に30分間浸漬し、それにより発生した変色（黒変）の度合を目視により判定した。上記試験結果において、「黒変なし」を“○”、「一部黒変」を“△”、「全面黒変」を“×”で示した。

【0030】（b）塗膜密着性

表面処理されたアルミニウム缶の表面に、エポキシ尿素系缶用塗料を、塗膜厚5～7μmに塗装し、215℃で4分間焼付けた。この塗装缶を5mm×150mmの短冊状に切断し、この切断片の塗装面上にポリアミド系フィルムを200℃において熱圧着し試片を作製した。この試片を180度ピール試験法に供してポリアミド系フィルムを試片から剥離し、その際のピール強度を測定した。このピール強度が大きいほど表面処理アルミニウム缶の塗膜密着性は優れている。一般にピール強度が4.0kgf/5mm幅以上であれば実用上十分である。

【0031】実施例1

30 洗浄にした前記アルミニウムD1缶に、下記組成を有し、40℃に加熱された表面処理液1により2秒間のスプレー処理を、3秒間隔で3回、（合計12秒間）施し、この処理面を水道水で水洗し、さらに3000、000Ωcm以上の抵抗値を示す脱イオン水で10秒間スプレーした。次に、このアルミニウムD1缶を180℃の熱風乾燥炉内で2分間乾燥した。このアルミニウムD1缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0032】

69ppm（PO₄イオン：50ppm）

500ppm（Zr：44ppm）

210ppm（F：95ppm）

322ppm（H₂O₂：100ppm）

※に、このD1缶を表面処理液から取り出し、実施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このD1缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0034】

9

10

75%りん酸 (H_3PO_4) 69 ppm (PO_4 イオン: 50 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H_2ZrF_6) 1000 ppm (Zr : 88 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 210 ppm (F: 150 ppm)
 30%過酸化水素 (H_2O_2) 166 ppm (H_2O_2 : 50 ppm)
 pH: 3.3 (アンモニア水で調整)

評価結果を表1に示す。

*1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0035】実施例3

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し、50℃に加熱された表面処理液3を用い、2秒間のスプレー処理を1秒間隔で2回(合計5秒間)施し、次に実施例*

【0036】

表面処理液3の組成

75%りん酸 (H_3PO_4) 14 ppm (PO_4 イオン: 10 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H_2ZrF_6) 1000 ppm (Zr : 88 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 210 ppm (F: 150 ppm)
 30%過酸化水素 (H_2O_2) 1660 ppm (H_2O_2 : 500 ppm)
 pH: 2.5 (水酸化ナトリウムで調整)

評価結果を表1に示す。

※1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0037】実施例4

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し50℃に加熱された表面処理液3を用い、3秒間のスプレー処理を2秒間隔で6回(合計28秒間)施し、次に実施例※

【0038】

表面処理液4の組成

75%りん酸 (H_3PO_4) 138 ppm (PO_4 イオン: 100 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H_2ZrF_6) 250 ppm (Zr : 22 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 100 ppm (F: 47 ppm)
 30%過酸化水素 (H_2O_2) 830 ppm (H_2O_2 : 250 ppm)
 pH: 4.0 (アンモニア水で調整)

評価結果を表1に示す。

★例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0039】実施例5

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液5を用い、2秒間のスプレー処理を2秒間隔で3回(合計10秒間)施し、次に実施★

【0040】

表面処理液5の組成

75%りん酸 (H_3PO_4) 138 ppm (PO_4 イオン: 100 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H_2ZrF_6) 500 ppm (Zr : 44 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 210 ppm (F: 95 ppm)
 30%過酸化水素 (H_2O_2) 322 ppm (H_2O_2 : 100 ppm)
 pH: 2.0 (アンモニア水で調整)

評価結果を表1に示す。

☆実施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0041】実施例6

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液6を用い、3秒間のスプレー操作を5秒間隔で3回(合計19秒間)施し、次に、実☆

【0042】

表面処理液6の組成

75%りん酸 (H_3PO_4) 69 ppm (PO_4 イオン: 50 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H_2ZrF_6)

500 ppm (Zr : 44 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 210 ppm (F : 95 ppm)
 タングステン酸ナトリウム (Na₂WO₄ · 2H₂O)
 1000 ppm (WO₄ : 800 ppm)

pH: 2.5 (硝酸で調整)

評価結果を表1に示す。

【0043】実施例7

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液7を用い、2秒間のスプレー操作を2秒間隔で4回(合計14秒間)施し、次に、実※10

表面処理液7の組成

75%りん酸 (H₃PO₄) 69 ppm (PO₄ イオン : 50 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H₂ZrF₆)
 500 ppm (Zr : 44 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 210 ppm (F : 95 ppm)
 20%亜硝酸酸ナトリウム (NaNO₂)
 1000 ppm (NO₂ : 133 ppm)

pH: 2.5 (硝酸で調整)

評価結果を表1に示す。

【0045】実施例8

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液8を用い、2秒間のスプレー操作を2秒間隔で3回(合計10秒間)施し、次に、実※

表面処理液8の組成

75%りん酸 (H₃PO₄) 690 ppm (PO₄ イオン : 500 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H₂ZrF₆)
 500 ppm (Zr : 44 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 210 ppm (F : 95 ppm)
 30%過酸化水素 (H₂O₂) 166 ppm (H₂O₂ : 50 ppm)

pH: 3.0 (硝酸で調整)

評価結果を表1に示す。

【0047】実施例9

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液9を用い、2秒間のスプレー処理を2秒間隔で3回(合計10秒間)施し、次に、実★

表面処理液9の組成

75%りん酸 (H₃PO₄) 25 ppm (PO₄ イオン : 18 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H₂ZrF₆)
 228 ppm (Zr : 20 ppm)
 20%フッ化水素酸 (HF) 150 ppm (F : 54 ppm)
 30%過酸化水素 (H₂O₂) 667 ppm (H₂O₂ : 200 ppm)

pH: 2.5 (アンモニア水で調整)

【0049】実施例10

洗浄したアルミニウムDI缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液10を用い、2秒間のスプレー処理を2秒間隔で7回(合計30秒間)施し、次に、☆

表面処理液10の組成

75%りん酸 (H₃PO₄) 14 ppm (PO₄ イオン : 10 ppm)
 20%フルオロジルコニウム酸 (H₂ZrF₆)
 114 ppm (Zr : 10 ppm)

* 施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0044】

※ 施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0046】

★ 施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0048】

☆ 実施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このDI缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0050】

13

20%フッ化水素酸(HF)

30%過酸化水素(H₂O₂)

pH: 2.8 (アンモニア水で調整)

【0051】実施例11

洗浄したアルミニウムD I 缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液11を用い、3秒間のスプレー処理を(合計3秒間)施し、次に、実施例1と同様に*

表面処理液11の組成

75%りん酸(H₃PO₄)20%フルオロジルコニウム酸(H₂ZrF₆)

20%フッ化水素酸(HF)

30%過酸化水素(H₂O₂)

pH: 2.5 (アンモニア水で調整)

【0053】比較例1

洗浄したアルミニウムD I 缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液9を用い、2秒間のスプレー操作を2秒間隔で3回(合計10秒間)施し、次に、実※

表面処理液12の組成

75%りん酸(H₃PO₄)20%フルオロジルコニウム酸(H₂ZrF₆)

20%フッ化水素酸(HF)

pH: 3.0 (アンモニア水で調整)

評価結果を表1に示す。

【0055】比較例2

洗浄したアルミニウムD I 缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液13を用い、2秒間のスプレー操作を2秒間隔で3回(合計10秒間)施し、次に、★

表面処理液13の組成

75%りん酸(H₃PO₄)20%フルオロジルコニウム酸(H₂ZrF₆)

20%フッ化水素酸(HF)

pH: 3.0 (アンモニア水で調整)

評価結果を表1に示す。

【0057】比較例3

洗浄したアルミニウムD I 缶に、下記組成を有し、35℃に加熱された表面処理液14を用い、2秒間のスプレー操作を2秒間隔で3回(合計10秒間)施し、次に、☆40

表面処理液14の組成

20%フルオロジルコニウム酸(H₂ZrF₆)

20%フッ化水素酸(HF)

pH: 3.0 (アンモニア水で調整)

評価結果を表1に示す。

【0059】比較例4

洗浄したアルミニウムD I 缶に、30℃に加熱された市販のアルミニウムD I 缶用表面処理液(登録商標: アロジン404、日本バーカライジング株式会社製)を用

14

150ppm (F: 41ppm)

3333ppm (H₂O₂: 1000ppm)

※して水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このD I 缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0052】

※ 実施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このD I 缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0054】

★ 実施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このD I 缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0056】

☆ 実施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このD I 缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。

【0058】

い、2秒間のスプレー操作を2秒間隔で3回(合計10秒間)施し、次に、実施例1と同様にして水洗、脱イオン水洗、乾燥し、その後、このD I 缶の耐食性、および塗膜密着性を試験評価した。評価結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

| | 耐沸水 黒変性 | ピール強度 (Kgf/5mm 幅) | Zr付着量 (mg/m ²) |
|-------|------------|----------------------|-------------------------------|
| 実施例1 | ○ | 4.0 | 10.5 |
| 実施例2 | ○ | 4.0 | 13.5 |
| 実施例3 | ○ | 4.0 | 7.5 |
| 実施例4 | ○ | 4.0 | 15.5 |
| 実施例5 | ○ | 4.0 | 12.2 |
| 実施例6 | ○ | 4.0 | 13.5 |
| 実施例7 | ○ | 4.0 | 11.0 |
| 実施例8 | ○ | 4.0 | 9.8 |
| 実施例9 | ○ | 4.0 | 8.2 |
| 実施例10 | ○ | 4.0 | 9.7 |
| 実施例11 | ○ | 4.0 | 8.5 |
| 比較例1 | △ | 2.5 | 8.0 |
| 比較例2 | × | 4.0 | 3.0 |
| 比較例3 | × | 4.0 | 6.5 |
| 比較例4 | × | 2.0 | 6.0 |

【0061】表1の結果より明らかなように、本発明の表面処理液および表面処理方法を用いた実施例1～11において、得られた表面皮膜の耐食性、および塗膜密着性は、優れたものであった。一方、比較表面処理液を用いた比較例1～4の表面皮膜は、耐食性、および塗膜密着性においても劣っていた。

【0062】

【発明の効果】上記の説明から明らかなように、本発明に係る表面処理液および表面処理方法により、塗装前のアルミニウム含有合金材料表面に、優れた耐食性と塗膜密着性とを有する皮膜を短時間内に形成することができる。また、本発明の表面処理液をアルミニウムD1缶に適用することにより、塗装・印刷前のアルミニウムD1缶表面に優れた耐食性と塗膜密着性とを短時間内に付与し、製造ラインの高速化および処理設備のコンパクト化（省スペース）ができる。従って、本発明のアルミニウム含有金属材料用表面処理液および表面処理方法は、ともに実用上きわめて有用なものである。